

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

27.2.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 1月24日

出願番号  
Application Number: 特願2003-015562

[ST. 10/C]: [J.P 2003-015562]

REC'D 29 APR 2004

WIPO PCT

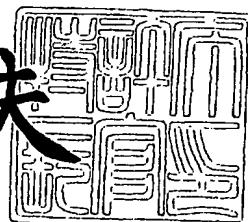
出願人  
Applicant(s): 石原薬品株式会社  
株式会社大和化成研究所  
三菱マテリアル株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 4月14日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 P03-IY01  
【提出日】 平成15年 1月24日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C25D 3/30  
C25D 3/32  
C25D 3/60  
【発明の名称】 スズ及びスズ合金メッキ浴  
【発明者】  
【住所又は居所】 兵庫県三田市テクノパーク 12-6 三菱マテリアル株式会社 三田工場内  
【氏名】 増田 昭裕  
【発明者】  
【住所又は居所】 兵庫県三田市テクノパーク 12-6 三菱マテリアル株式会社 三田工場内  
【氏名】 小日向 正好  
【発明者】  
【住所又は居所】 兵庫県明石市二見町南二見 21番地の8 株式会社大和化成研究所内  
【氏名】 小幡 恵吾  
【発明者】  
【住所又は居所】 兵庫県明石市二見町南二見 21番地の8 株式会社大和化成研究所内  
【氏名】 吉本 雅一  
【発明者】  
【住所又は居所】 兵庫県神戸市兵庫区西柳原町 5番26号 石原薬品株式会社内  
【氏名】 辻 清貴

## 【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市兵庫区西柳原町5番26号 石原薬品株式会社内

【氏名】 内田 衛

## 【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市兵庫区西柳原町5番26号 石原薬品株式会社内

【氏名】 小里 圭二

## 【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市兵庫区西柳原町5番26号 石原薬品株式会社内

【氏名】 榎川 昌宏

## 【特許出願人】

【識別番号】 000197975

【氏名又は名称】 石原薬品株式会社

## 【特許出願人】

【識別番号】 593002540

【氏名又は名称】 株式会社大和化成研究所

## 【特許出願人】

【識別番号】 000006264

【氏名又は名称】 三菱マテリアル株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100092439

【弁理士】

【氏名又は名称】 豊永 博隆

【電話番号】 (078)361-7162

## 【手数料の表示】

【納付書番号】 00000094593

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【フルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 スズ及びスズ合金メッキ浴

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 第一スズ塩と、第一スズ塩及び銅、ビスマス、銀、インジウム、亜鉛、ニッケル、コバルト、アンチモンから選ばれた金属の塩とのいずれかよりなる可溶性塩、

(b) アルカンスルホン酸、アルカノールスルホン酸よりなる群から選ばれた脂肪族スルホン酸の少なくとも一種

を含有するスズ及びスズ合金メッキ浴において、

上記脂肪族スルホン酸が、同スルホン酸以外のイオウ化合物を含有しないことを特徴とするスズ及びスズ合金メッキ浴。

【請求項2】 (a) 第一スズ塩と、第一スズ塩及び銅、ビスマス、銀、インジウム、亜鉛、ニッケル、コバルト、アンチモンから選ばれた金属の塩とのいずれかよりなる可溶性塩、

(b) アルカンスルホン酸、アルカノールスルホン酸よりなる群から選ばれた脂肪族スルホン酸の少なくとも一種

を含有するスズ及びスズ合金メッキ浴において、

上記脂肪族スルホン酸が、減圧加温下で不純物を除去する減圧濃縮処理を施した脂肪族スルホン酸であることを特徴とするスズ及びスズ合金メッキ浴。

【請求項3】 脂肪族スルホン酸が、請求項2の減圧濃縮処理を施したものに替えて、吸着剤に接触させて固相抽出処理を施した脂肪族スルホン酸であることを特徴とするスズ及びスズ合金メッキ浴。

【請求項4】 脂肪族スルホン酸が、同一の吸着剤により、或は種類を変えた吸着剤により複数工程の固相抽出処理を施したものであることを特徴とする請求項3に記載のスズ及びスズ合金メッキ浴。

【請求項5】 脂肪族スルホン酸が、

(1)請求項2に記載の減圧濃縮処理と、

(2)請求項3又は4に記載の吸着剤を用いた固相抽出処理

とを組み合わせて施したものであることを特徴とするスズ及びスズ合金メッキ

浴。

**【請求項6】** アルカンスルホン酸がメタンスルホン酸であり、アルカノールスルホン酸が2-ヒドロキシエタンスルホン酸であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のスズ及びスズ合金メッキ浴。

**【請求項7】** 請求項1～6のいずれか1項のメッキ浴を用いてバンプを形成することを特徴とするバンプ形成方法。

**【発明の詳細な説明】**

**【0001】**

**【発明の属する技術分野】**

本発明はスズ及びスズ合金メッキ浴に関して、特定の分離精製処理を行ったアルカンスルホン酸又はアルカノールスルホン酸をベース酸として、従来より、浴から得られるスズ及びスズ合金メッキ皮膜のリフロー性並びに外観をさらに改善できるものを提供する。

**【0002】**

**【従来の技術】**

排水処理の容易性、スズ塩の溶解性などの見地から、スズ及びスズ合金メッキの有機スルホン酸浴は従来から知られている。

例えば、特許文献1～4などには、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸などのアルカンスルホン酸、或は、2-ヒドロキシエタンスルホン酸、2-ヒドロキシプロパンスルホン酸などのアルカノールスルホン酸、p-フェノールスルホン酸などの芳香族スルホン酸をベース酸とするスズ、或はスズ-鉛合金メッキ浴などが開示されている。

**【0003】**

**【特許文献1】**

特開昭59-182986号公報

**【特許文献2】**

特開平1-268894号公報

**【特許文献3】**

特開昭63-161187号公報

## 【特許文献4】

特開平3-94093号公報

## 【0004】

## 【発明が解決しようとする課題】

例えば、上記特許文献1に記載の有機スルホン酸浴では、浴中に所定のノニオン系界面活性剤を添加することにより、スズ又はスズ合金メッキ皮膜の緻密性、平滑性などの皮膜外観を向上しようとするものである。

また、上記特許文献2～4に記載の有機スルホン酸浴においても、同様に、浴中に所定のノニオン系の界面活性剤を添加して、高電流密度でのメッキ(高速メッキ)を可能にし、或は皮膜外観や均一性を向上しようとするものである。

本発明は、各種添加剤の含有などとは異なる別種の方式により、スズ又はスズ合金メッキ皮膜のリフロー性や外観を従来より一層改善することを技術的課題とする。

## 【0005】

## 【課題を解決するための手段】

特開平10-204052号公報(以下、先行技術1という)には、メチルメルカプタン、エチルメルカプタン、2-メルカプトエタノールなどのアルキルメルカプタンと過酸化水素を反応させてアルカンスルホン酸又はアルカノールスルホン酸を製造するに際して、50重量%以上のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度を有する過酸化水素水溶液を化学量論量を越える使用量で反応槽に仕込み、50℃以下の低温でアルキルメルカプタンを連続供給し、3～20時間程度の熟成期間を経て、常圧下で沸騰蒸留処理を施した後、反応液を陰イオン交換体と接触させて、高純度のアルカンスルホン酸又はアルカノールスルホン酸を高収率、低成本で製造する方法が開示されている(同公報の請求の範囲、段落9～11参照)。

## 【0006】

上記先行技術1は、アルキルメルカプタンと過酸化水素を反応させてアルカンスルホン酸を製造する過程において、過酸化水素を化学量論量を越えて多く使用しながら、反応温度の低温化と、熟成化と、常圧下での沸騰蒸留と、陰イオン交換体処理との複雑な組み合わせによって、純粋なアルカンスルホン酸を製造する

ものであり、得られた高純度のアルカンスルホン酸は(メタ)アクリル酸とのエステル化により反応性乳化剤として、また、その単独重合体又はビニルモノマーとの共重合体により凝集剤、分散剤、増粘剤などの各種用途に利用される外、スズ、ハンダメッキ用の添加剤としても利用できることが記載されている(同公報の段落2参照)。

#### 【0007】

また、特開2001-64249号公報(以下、先行技術2という)には、アルカンスルホン酸の水溶液を塩基性アニオン交換樹脂に接触させて、主にアルカンスルホン酸中の硫酸の含有率を低減する精製方法が開示されている。

当該先行技術2によれば、アルカンスルホン酸、さらに詳しくはメタンスルホン酸は、導電金属のメッキに有用である反面、メタンスルホン酸中には導電金属のメッキに際して有害である硫酸が不純物として存在しているが、塩基性アニオン交換樹脂との接触により、アルカンスルホン酸中の硫酸の含有率を大幅に低減することができるとしている(段落2～5参照)。

#### 【0008】

アルカンスルホン酸の高純度化を最終目標とする上記先行技術1とは異なり、本発明者らは、メタンスルホン酸などのアルカンスルホン酸の純度と、スズ又はスズ合金浴から得られるメッキ皮膜のリフロー性などの関係を鋭意研究した結果、上記先行技術1のような特殊で複雑な方法を用いたアルカンスルホン酸の高純度化とは異なり、また、上記先行技術2のようなアニオン交換樹脂との接触とは異なる別種の分離精製方式を市販のアルカンスルホン酸に施すとともに、この精製アルカンスルホン酸を上記先行技術1のような添加剤としてではなく、スズ又はスズ合金メッキ浴のベース酸に用いると、得られる皮膜のリフロー性、皮膜外観が、精製前のベース酸を用いた場合よりも一層改善されることを見い出し、本発明を完成した。

#### 【0009】

即ち、本発明1は、(a)第一スズ塩と、第一スズ塩及び銅、ビスマス、銀、インジウム、亜鉛、ニッケル、コバルト、アンチモンから選ばれた金属の塩とのいずれかよりなる可溶性塩、

(b) アルカンスルホン酸、アルカノールスルホン酸よりなる群から選ばれた脂肪族スルホン酸の少なくとも一種

を含有するスズ及びスズ合金メッキ浴において、  
上記脂肪族スルホン酸が、同スルホン酸以外のイオウ化合物を含有しないことを特徴とするスズ及びスズ合金メッキ浴である。

#### 【0010】

本発明2は、(a)第一スズ塩と、第一スズ塩及び銅、ビスマス、銀、インジウム、亜鉛、ニッケル、コバルト、アンチモンから選ばれた金属の塩とのいずれかよりなる可溶性塩、

(b) アルカンスルホン酸、アルカノールスルホン酸よりなる群から選ばれた脂肪族スルホン酸の少なくとも一種

を含有するスズ及びスズ合金メッキ浴において、  
上記脂肪族スルホン酸が、減圧加温下で不純物を除去する減圧濃縮処理を施した脂肪族スルホン酸であることを特徴とするスズ及びスズ合金メッキ浴である。

#### 【0011】

本発明3は、脂肪族スルホン酸が、上記本発明2の減圧濃縮処理を施したものに替えて、吸着剤に接触させて固相抽出処理を施した脂肪族スルホン酸であることを特徴とするスズ及びスズ合金メッキ浴である。

#### 【0012】

本発明4は、上記本発明3において、脂肪族スルホン酸が、同一の吸着剤により、或は種類を変えた吸着剤により複数工程の固相抽出処理を施したものであることを特徴とするスズ及びスズ合金メッキ浴である。

#### 【0013】

本発明5は、脂肪族スルホン酸が、

(1) 上記本発明2に記載の減圧濃縮処理と、  
(2) 上記本発明3又は4の吸着剤を用いた固相抽出処理  
とを組み合わせて施したものであることを特徴とするスズ及びスズ合金メッキ浴である。

#### 【0014】

本発明6は、上記本発明1～5のいずれかにおいて、アルカンスルホン酸がメタンスルホン酸であり、アルカノールスルホン酸が2-ヒドロキシエタンスルホン酸であることを特徴とするスズ及びスズ合金メッキ浴である。

### 【0015】

本発明7は、上記本発明1～6のいずれかのメッキ浴を用いてバンプを形成することを特徴とするバンプ形成方法である。

### 【0016】

#### 【発明の実施の形態】

本発明は、第一に、不純物としてのイオウ化合物を含有しない脂肪族スルホン酸をベース酸とするスズメッキ浴、又は鉛フリーのスズ合金メッキ浴であり、第二に、その不純物除去の具体的手段として、減圧加温下に原液を濃縮する減圧濃縮処理を施した脂肪族スルホン酸をベース酸とするスズメッキ浴、又は鉛フリーのスズ合金メッキ浴であり、第三に、上記減圧濃縮処理に替えて、吸着剤に接触させる固相抽出処理を施した脂肪族スルホン酸を含有するスズ又はスズ合金メッキ浴である。

また、第四に、これらのスズ又はスズ合金メッキ浴を用いて、プリント基板やTABなどにバンプを形成する方法である。

当該スズ又はスズ合金メッキ浴は、電気メッキ浴に限らず、無電解メッキ浴を含むものである。

### 【0017】

本発明のスズ又はスズ合金メッキ浴のベース酸は、アルカンスルホン酸及びアルカノールスルホン酸よりなる群から選ばれた脂肪族スルホン酸に、特定の分離精製処理を施したものである。

上記アルカンスルホン酸としては、化学式 $C_nH_{2n+1}SO_3H$ (例えば、 $n=1 \sim 11$ )で示されるものが使用でき、具体的には、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、1-プロパンスルホン酸、2-プロパンスルホン酸、1-ブタンスルホン酸、2-ブタンスルホン酸、ペンタンスルホン酸などが挙げられる。

### 【0018】

上記アルカノールスルホン酸としては、化学式

$C_mH_{2m+1}-CH(OH)-C_pH_{2p}-SO_3H$  (例えば、 $m=0 \sim 6$ 、 $p=1 \sim 5$ )

で示されるものが使用でき、具体的には、2-ヒドロキシエタン-1-スルホン酸(イセチオン酸)、2-ヒドロキシプロパン-1-スルホン酸(2-プロパノールスルホン酸)、2-ヒドロキシブタン-1-スルホン酸、2-ヒドロキシペンタン-1-スルホン酸などの外、1-ヒドロキシプロパン-2-スルホン酸、3-ヒドロキシプロパン-1-スルホン酸、4-ヒドロキシブタン-1-スルホン酸、2-ヒドロキシヘキサン-1-スルホン酸などが挙げられる。

上記脂肪族スルホン酸としては、本発明5に示すように、メタンスルホン酸、2-ヒドロキシエタンスルホン酸などが好ましい。

### 【0019】

本発明1の脂肪族スルホン酸は、製造に由来する不純物としてのイオウ化合物を精製分離によって除去したものであり、この除去の水準は機器によっても測定不能なレベルの含有率を意味する。

上記脂肪族スルホン酸を分離精製する具体的手段としては、本発明2～3に示すように、減圧濃縮処理及び／又は固相抽出処理が挙げられる。

上記本発明2の減圧濃縮処理は、脂肪族スルホン酸の原液を減圧下で加温して、原液を濃縮する処理をいう。

上記減圧条件は、メタンスルホン酸、2-ヒドロキシエタンスルホン酸などの脂肪族スルホンの種類に応じて異なり、例えば、メタンスルホン酸では、50～1mmHg程度、好ましくは30～5mmHgである。

上記減圧下の加温条件も、脂肪族スルホンの種類に応じて多少異なり、例えば、メタンスルホン酸では、室温～100℃程度であり、徐々に温度を上昇させながら精製しても良いし、適正な温度を保持して加温しても良い。

減圧濃縮時間は1～10時間程度が一般的であり、3～8時間程度が好ましいが、脂肪族スルホン酸の種類に応じて適正に濃縮時間を短縮或は延長できることはいうまでもない。

上記脂肪族スルホン酸の原液は、市販の脂肪族スルホン酸、これを予備的に常圧下で適宜加温濃縮したもの、或はこれに類した処理を施したものをいう。

脂肪族スルホン酸の原液を減圧加温下で処理すると、原液中の不純物又は低沸点成分が効率良く蒸発して原液から除去され、蒸発せずに残った残留液中では脂肪族スルホン酸が濃縮され、脂肪族スルホン酸の純度が増す。

### 【0020】

上記本発明3の固相抽出処理は、脂肪族スルホン酸を吸着剤に接触させて、吸着剤の通過で純度を増した脂肪族スルホン酸を得る処理をいう。

上記吸着剤は、活性炭、シリカゲル、活性アルミナ、活性白土、ゼオライト、或は、多孔性ポリマーなどの公知の吸着剤をいい、例えば、活性炭であれば、炭化と賦活工程を経たものであれば任意のものが使用でき、多孔性ポリマーでは、例えば、スチレンとジビニルベンゼンの共重合体を基礎母体とする多孔質のポリマーが代表例であり、市販品としては、アンバーライト（スペルコ社製）などが挙げられる。

上記吸着剤は、その属性として、大きな表面積を持ち、内部にナノメートルオーダーの細孔を多く持った多孔質構造の固体であって、前記先行技術2のようなポリマーの基礎母体に第4級アンモニウム塩基などの官能基を導入したアニオン交換樹脂とは異なる概念である。ちなみに、後述の実施例に記載したアンバーライトXAD2は吸着剤に属するのに対して、先行技術2に記載されたアンバーライトIRA92（段落11参照）はアニオン交換樹脂に属する。

当該固相抽出処理では、予め吸着剤をメタノールやイオン交換水で洗浄した後、立設したカラムに充填して、適正な流速で脂肪族スルホン酸をカラムに滴下させて、脂肪族スルホン酸の原液中に含まれる不純物などをカラムの吸着剤に吸着させ、不純物の除去で純度の増した脂肪族スルホン酸が流下抽出される。上記流速は、滴下する脂肪族スルホン酸の種類や固定相である吸着剤の種類又は使用量などに応じて適宜調整される。

この固相抽出処理では、本発明4に示すように、同一の吸着剤により、或は種類を変えた吸着剤により、脂肪族スルホン酸に複数工程の固相抽出処理を適用しても良い。例えば、第一工程として、有機系吸着剤である多孔性ポリマーを充填したカラムに脂肪族スルホン酸を滴下させた後、第二工程として、第一工程で得られた脂肪族スルホン酸をさらに同種の多孔性ポリマーのカラムに滴下して、2

段階抽出を行うこともでき、或は、さらに多段階の抽出を行うこともできる。また、第一工程として、活性炭やシリカゲルなどの無機系吸着剤を充填したカラムに脂肪族スルホン酸を滴下させた後、第二工程として、第一工程で得られた脂肪族スルホン酸をさらに多孔性ポリマーのカラムに滴下して、2段階抽出を行うか、或は、さらに多段階の抽出を行うこともできる。

### 【0021】

一方、本発明5に示すように、脂肪族スルホン酸に前記減圧濃縮処理と当該固相抽出処理を組み合わせて適用しても良い。

例えば、脂肪族スルホン酸の原液を減圧加温下で濃縮処理してから、この減圧濃縮処理で得られた脂肪族スルホン酸を吸着剤の充填カラムに滴下して抽出処理を行っても良く、或は、その逆に、固相抽出処理で得られた脂肪族スルホン酸に減圧濃縮処理を施すこともできる。

減圧濃縮処理と、複数工程の固相抽出処理を組み合わせることも可能であり、この場合、固相抽出処理は減圧濃縮処理の前後にまとめて行っても良いし、減圧濃縮処理を挟んだ分離した状態で行っても良い。

### 【0022】

上記電気スズメッキ浴は、基本的に可溶性第一スズ塩と、液ベースとしての脂肪族スルホン酸を基本組成とし、必要に応じて、酸化防止剤、安定剤、界面活性剤、光沢剤、半光沢剤、pH調整剤などの各種添加剤を含有したものである。

一方、上記電気スズ合金メッキ浴は、基本的に可溶性第一スズ塩と、スズと合金を形成する鉛以外の特定金属の可溶性塩と、液ベースとしての脂肪族スルホン酸を基本組成とする鉛フリーのメッキ浴であり、必要に応じて、浴の分解防止、或は、スズ及びこれと合金を形成する金属との共析を促進するための安定剤を始めとして、スズメッキ浴に類した各種添加剤を含有したものである。

### 【0023】

上記可溶性第一スズ塩には、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、2-プロパノールスルホン酸、スルホコハク酸、p-フェノールスルホン酸などの有機スルホン酸の第一スズ塩を始め、ホウフッ化第一スズ、硫酸第一スズ、酸化第一スズ、塩化第一スズ、スズ酸ナトリウム、スズ酸カリウムなどが使用できる。

スズと合金を形成する鉛以外の特定金属の可溶性塩とは、 $\text{Cu}^+$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{In}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{3+}$ 、 $\text{Sb}^{3+}$ の各種金属イオンを浴中で生成する任意の無機又は有機の塩を意味する。

例えば、可溶性銅塩は、硫酸銅、塩化銅、酸化銅、炭酸銅、酢酸銅、ピロリン酸銅、シュウ酸銅などである。可溶性銀塩は、メタヌスルホン酸銀、エタンスルホン酸銀、2-プロパノールスルホン酸銀などの有機スルホン酸銀を初め、シアノ化銀、ホウフ化銀、硫酸銀、亜硫酸銀、炭酸銀、スルホコハク酸銀、硝酸銀、クエン酸銀、酒石酸銀、グルコン酸銀、シュウ酸銀、酸化銀、酢酸銀などである。可溶性ビスマス塩は、硫酸ビスマス、酸化ビスマス、塩化ビスマス、臭化ビスマス、硝酸ビスマス、有機スルホン酸のビスマス塩、スルホコハク酸のビスマス塩などである。可溶性インジウム塩は、塩化インジウム、酸化インジウム、有機スルホン酸インジウムなどである。また、可溶性亜鉛塩は塩化亜鉛、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、有機スルホン酸亜鉛、スルホコハク酸亜鉛などである。

可溶性ニッケル塩は、硫酸ニッケル、塩化ニッケル、硫酸ニッケルアンモニウム、酸化ニッケル、酢酸ニッケル、有機スルホン酸のニッケル塩などである。可溶性コバルト塩は、硫酸コバルト、塩化コバルト、有機スルホン酸のコバルト塩などである。可溶性アンチモン塩は、塩化アンチモン、ホウフ化アンチモン、有機スルホン酸アンチモンなどである。

#### 【0024】

本発明のスズ又はスズ合金メッキ浴は、酸性～中性、或はアルカリ性の任意のpH領域に適用することができる。しかしながら、一般に、メッキ浴中の $\text{Sn}^{2+}$ は酸性では安定であるが、中性付近では不安定になり易い。従って、本発明のメッキ浴を中性浴に適用する場合には、中性領域で $\text{Sn}^{2+}$ を安定化させ、もって白色沈殿が生じたり、浴が分解するのを防止する目的で、錯化剤を含有させることが有効である。

上記錯化剤は、オキシカルボン酸、ポリカルボン酸、モノカルボン酸などであり、具体的には、グルコン酸、クエン酸、グルコヘプトン酸、グルコノラクトン、グルコヘプトラクトン、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、アスコルビン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グリコール酸、リンゴ酸、酒石酸、ジグリコ-

ル酸、或はこれらの塩などが挙げられる。好ましくは、グルコン酸、クエン酸、グルコヘプトン酸、グルコノラクトン、グルコヘプトラクトン、或はこれらの塩などである。

また、エチレンジアミン、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）、ジエチレントリアミン五酢酸（DTPA）、ニトリロ三酢酸（NTA）、イミノジ酢酸（IDA）、イミノジプロピオン酸（IDP）、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸（HEDTA）、トリエチレンテトラミン六酢酸（TTHA）、エチレンジオキシビス（エチルアミン）-N,N,N',N'—テトラ酢酸、グリシン類、ニトリロトリメチルホスホン酸、1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸、或はこれらの塩なども錯化剤として有効である。

### 【0025】

上記酸化防止剤は浴中のS<sub>n</sub><sup>2+</sup>の酸化防止を目的とするもので、次亜リン酸又はその塩、アスコルビン酸又はその塩、ハイドロキノン、カテコール、レゾルシン、フロログルシン、クレゾールスルホン酸又はその塩、フェノールスルホン酸又はその塩、カテコールスルホン酸又はその塩、ハイドロキノンスルホン酸又はその塩、ヒドラジンなどが挙げられる。

上記安定剤は、特に、スズ合金メッキ浴の安定又は分解防止、或はスズと合金を形成する金属の共析化を目的として含有され、チオ尿素類、チオ硫酸塩、亜硫酸塩、チオグリコール、チオグリコール酸、アセチルシスティンなどの含イオウ化合物、シアノ化合物、クエン酸等のオキシカルボン酸類などの公知の安定剤の含有が有効である。

### 【0026】

上記界面活性剤には通常のノニオン系、アニオン系、両性、或はカチオン系などの各種界面活性剤が挙げられ、メッキ皮膜の外観、緻密性、平滑性、密着性などの改善に寄与する。

上記アニオン系界面活性剤としては、アルキル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩、アルキルベンゼンズルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩などが挙げられる。カチオン系界面活性剤としては、モノ-トリアルキルアミン塩、ジメチル

ジアルキルアンモニウム塩、トリメチルアルキルアンモニウム塩などが挙げられる。ノニオン系界面活性剤としては、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルカノール、フェノール、ナフトール、ビスフェノール類、C<sub>1</sub>～C<sub>25</sub>アルキルフェノール、アリールアルキルフェノール、C<sub>1</sub>～C<sub>25</sub>アルキルナフトール、C<sub>1</sub>～C<sub>25</sub>アルコキシルリン酸（塩）、ソルビタンエステル、ポリアルキレングリコール、C<sub>1</sub>～C<sub>22</sub>脂肪族アミドなどにエチレンオキシド（E O）及び／又はプロピレンオキシド（P O）を2～300モル付加縮合させたものなどが挙げられる。両性界面活性剤としては、カルボキシベタイン、スルホベタイン、イミダゾリンベタイン、アミノカルボン酸などが挙げられる。

### 【0027】

上記光沢剤、或は半光沢剤としては、ベンズアルデヒド、o-クロロベンズアルデヒド、2,4,6-トリクロロベンズアルデヒド、m-クロロベンズアルデヒド、p-ニトロベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、フルフラール、1-ナフトアルデヒド、2-ナフトアルデヒド、2-ヒドロキシ-1-ナフトアルデヒド、3-アセナフトアルデヒド、ベンジリデンアセトン、ピリジンアセトン、フルフリルデンアセトン、シンナムアルデヒド、アニスアルデヒド、サリチルアルデヒド、クロトンアルデヒド、アクロレイン、グルタルアルデヒド、パラアルデヒド、バニリンなどの各種アルデヒド、トリアジン、イミダゾール、インドール、キノリン、2-ビニルピリジン、アニリン、フェナントロリン、ネオクプロイン、ピコリン酸、チオ尿素類、N-(3-ヒドロキシブチリデン)-p-スルファニル酸、N-ブチリデンスルファニル酸、N-シンナモイリデンスルファニル酸、2,4-ジアミノ-6-(2'-メチルイミダゾリル(1'))エチル-1,3,5-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-(2'-エチル-4-メチルイミダゾリル(1'))エチル-1,3,5-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-(2'-ウンデシルイミダゾリル(1'))エチル-1,3,5-トリアジン、サリチル酸フェニル、或は、ベンゾチアゾール、2-メチルベンゾチアゾール、2-アミノベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール等のベンゾチアゾール類などが挙げられる。

### 【0028】

上記pH調整剤としては、塩酸、硫酸等の各種の酸、アンモニア水、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の各種の塩基などが挙げられるが、ギ酸、酢酸、プロピオン酸などのモノカルボン酸類、ホウ酸類、リン酸類、シュウ酸、コハク酸などのジカルボン酸類、乳酸、酒石酸などのオキシカルボン酸類なども有効である。

上記導電性塩としては、硫酸、塩酸、リン酸、スルファミン酸、スルホン酸などのナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、アンモニウム塩、アミン塩などが挙げられるが、上記pH調整剤で共用できる場合もある。

### 【0029】

本発明のスズ又はスズ合金メッキ浴はバレルメッキ、ラックメッキ、高速連続メッキ、ラックレスメッキなどの任意のメッキ方法に適用できる。

本発明のスズ又はスズ合金浴を用いた電気メッキの条件も任意であり、例えば、浴温は0℃以上、好ましくは10～50℃程度であり、陰極電流密度は0.01～40A/dm<sup>2</sup>、好ましくは0.01～10A/dm<sup>2</sup>である。

さらに、本発明のスズ又はスズ合金浴は、前述したように、無電解メッキに適用することができることは言うまでもない。無電解メッキ浴では、銅、銅合金などの素地金属との置換反応を促進するため、チオ尿素類などの錯化剤の含有が有用である。

### 【0030】

一方、本発明7は、本発明のスズ又はスズ合金メッキ浴を用いて、プリント基板やTABなどにバンプを形成するバンプ形成方法である。本発明のスズ又はスズ合金メッキ浴を用いると、従来のメッキ浴に比べて、基板の高密度化を阻害するような裾の長い山形状などではなく、適正なマッシュルーム形状のバンプを円滑に形成できる。

また、本発明のスズ又はスズ合金メッキ浴は、半導体デバイス、プリント基板、フレキシブルプリント基板、フィルムキャリヤー、コネクタ、スイッチ、抵抗、可変抵抗、コンデンサ、フィルタ、インダクタ、サーミスタ、水晶振動子、リード線などの電子部品に対するスズ又はスズ合金メッキに良好に適用できる。

### 【0031】

### 【発明の効果】

(1) 製造に由来する不純物としてのイオウ化合物を除去した脂肪族スルホン酸をベース酸としてスズ系メッキ浴に用いるため、具体的には減圧濃縮処理或は固相抽出処理を施して高純度化した脂肪族スルホン酸を用いるため、従来の脂肪族スルホン酸をベース酸に用いた場合に比べて、リフロー性、並びに皮膜外観に一層優れたスズ及び鉛フリーのスズ合金の電着皮膜を得ることができる。

(2) 本発明を無電解メッキ浴に適用した場合においても、上記電気メッキと同様に、従来の脂肪族スルホン酸をベース酸に用いたメッキ浴に比べて、スズ及びスズ合金の電着皮膜に一層優れたりリフロー性、並びに皮膜外観を付与できる。

### 【0032】

(3) 前記先行技術2のアルカンスルホン酸の精製方法は、メタンスルホン酸中に導電金属のメッキに有害な硫酸が不純物として存在することの解消に技術的課題があることから(段落2～5参照)、この先行技術2は硫酸の存在が有害な鉛を含むメッキ浴、例えば、スズ-鉛合金メッキ浴を前提にしたものと推測できるが、本発明は硫酸の存在により基本的に悪影響を受けないスズメッキ浴、或は、鉛フリーのスズ合金メッキ浴を対象とするものであり、本発明のメッキ浴は先行技術2の精製アルカンスルホン酸が用途として想定するメッキ浴とは異なる。

また、本発明では、後述する精製分離の前・後の液体クロマトグラムから明らかなように、精製により脂肪族スルホン酸から除去される対象成分に硫酸は該当しないと推定されることから、本発明は、アニオン交換樹脂との接触によりアルカンスルホン酸から主に硫酸を除去するという先行技術2とは、その解決手段及び作用が異なるのである。

### 【0033】

#### 【実施例】

以下、アルカンスルホン酸の減圧濃縮処理及び固相抽出処理による精製例、これらの精製処理を経たアルカンスルホン酸を含有するスズ及びスズ合金メッキ浴の実施例、並びに、これらのメッキ浴から得られたスズ及びスズ合金皮膜のリフロー性評価試験例及び外観評価試験例を順次説明する。

尚、本発明は下記の処理例、実施例、試験例などに拘束されるものではなく、

本発明の技術的思想の範囲内で任意の変形をなし得ることは勿論である。

### 【0034】

#### 《アルカンスルホン酸の精製例》

下記の精製例1～8において、精製例1は減圧濃縮処理による例、精製例2～3は有機系ポリマーを吸着剤に用いた固相抽出処理による例、精製例4は活性炭を吸着剤に用いた固相抽出処理による例、精製例5は有機系ポリマーを用いた2段固相抽出処理の例、精製例6は有機系ポリマーと活性炭を用いた2段固相抽出処理の例、精製例7～8は減圧濃縮処理と固相抽出処理を組み合わせた2段精製例である。

### 【0035】

#### (1) 減圧濃縮処理による精製例1

4ツロフラスコに濃度60%のメタンスルホン酸水溶液を原液として加え、リーピッヒ管と分留用曲管、ナス形フラスコで蒸留装置を組み立てた。

次いで、真空ポンプで5mmHgまで減圧しながら、室温で濃縮を開始し、液温が100℃になるまで徐々に温度を上昇していき、約5時間減圧濃縮を行って、濃度96%のメタンスルホン酸を得た。

### 【0036】

#### (2) 固相抽出処理による精製例2

ステレンージビニルベンゼン共重合体(アンバーライトXAD2；スペルコ社製)

100.0gを500mLビーカーに入れ、メタノール(特級)500mLを添加し、室温下で約1時間攪拌した後、上澄み液を廃棄し、同様の操作をメタノールにて3度繰り返した。次いで、蒸留水500mLを入れ、室温下で10分攪拌した後、上澄み液を廃棄し、同様の操作を蒸留水にて5度繰り返した。次いで、減圧ろ過により水分を抜き取り、吸着剤のコンディショニング工程を終えた。

直径5cm×長さ40cmのオープンカラムにグラスウール10gを詰め、上記コンディショニング工程を終えたステレンージビニルベンゼン共重合体100gを充填し、その上からグラスウール10gを詰めた。

このカラムに対して、市販のメタンスルホン酸(濃度70%)300gを5mL/分の流速で滴下し、濃度70.0%のメタンスルホン酸を得た。

尚、前述したように、上記アンバーライトXAD2は吸着剤であって、冒述の先行技術2のアンバーライトIRA92(段落11参照)のような塩基性アニオン交換樹脂に属するものではない。

### 【0037】

#### (3) 固相抽出処理による精製例3

上記精製例2を基本としながら、吸着剤である有機系ポリマーの種類を臭素化スチレンージビニルベンゼン共重合体(セパビーズSP207；三菱化学社製)に替え、他の条件を精製例2と同様に操作して、コンディショニング工程と抽出工程を行い、市販のメタンスルホン酸(濃度70%)300gを5mL/分の流速でカラムに滴下して、濃度70.0%のメタンスルホン酸を得た。

### 【0038】

#### (4) 固相抽出処理による精製例4

500mLビーカー市販のメタンスルホン酸(濃度70.0%)500gと活性炭(関東化学社製)50gを入れ、5時間攪拌し、グラスファイバーのフィルターで減圧ろ過し、濾液を回収して、濃度70.0%のメタンスルホン酸を得た。

### 【0039】

#### (5) 2段の固相抽出処理による精製例5

前記精製例2と同様の操作により、スチレンージビニルベンゼン共重合体(アンバーライトXAD2)を吸着剤として、コンディショニング工程と抽出工程を行い、市販のメタンスルホン酸(濃度70%)300gを5mL/分の流速でカラムに滴下して、濃度70.0%のメタンスルホン酸を得た。

さらに、コンディショニングを施したアンバーライトXAD2を充填した同様のカラムを用いて、もう一度固相抽出を行い、濃度70.0%のメタンスルホン酸を得た。

### 【0040】

#### (6) 2段の固相抽出処理による精製例6

前記精製例3と同様の操作により、臭素化スチレンージビニルベンゼン共重合体(セパビーズSP207)を吸着剤として、コンディショニング工程と抽出工程を行い、市販のメタンスルホン酸(濃度70%)300gを5mL/分の流速でカラム

に滴下して、濃度70.0%のメタンスルホン酸を得た。

さらに、活性炭を充填した同様のカラムを用いて、もう一度固相抽出を行い、濃度70.0%のメタンスルホン酸を得た。

#### 【0041】

##### (7) 減圧濃縮処理と固相抽出処理を組み合わせた精製例7

4ツ口フラスコに濃度60%のメタンスルホン酸水溶液を加え、リーピッヒ管と分留用曲管、ナス形フラスコで蒸留装置を組み立て、真空ポンプで5mmHgまで減圧しながら、室温で濃縮を開始し、液温が100℃になるまで徐々に温度を上げ、約5時間減圧濃縮を行って、濃度96%のメタンスルホン酸を得た。

一方、直径5cm×長さ40cmのオープンカラムにグラスウール10gを詰め、コンディショニングを施したスチレン-ジビニルベンゼン共重合体(アンバーライトXAD2)100gを充填し、その上からグラスウール10gを詰めた。

減圧濃縮した上記メタンスルホン酸(濃度96.0%)300gをカラムに入れ、5mL/分の流速で滴下して、濃度96.0%のメタンスルホン酸を得た。

#### 【0042】

##### (8) 減圧濃縮処理と固相抽出処理を組み合わせた精製例8

4ツ口フラスコに濃度60%のメタンスルホン酸水溶液を加え、リーピッヒ管と分留用曲管、ナス形フラスコで蒸留装置を組み立て、真空ポンプで5mmHgまで減圧しながら、室温で濃縮を開始し、液温が100℃になるまで徐々に温度を上げ、約5時間減圧濃縮を行って、濃度96%のメタンスルホン酸を得た。

一方、直径5cm×長さ40cmのオープンカラムにグラスウール10gを詰め、コンディショニングを施した臭素化スチレン-ジビニルベンゼン共重合体(セパビーズSP207)100gを充填し、その上からグラスウール10gを詰めた。

減圧濃縮した上記メタンスルホン酸(濃度96.0%)300gをカラムに入れ、5mL/分の流速で滴下して、濃度96.0%のメタンスルホン酸を得た。

#### 【0043】

##### 《液体クロマトグラフィーによるメタンスルホン酸の精製評価例》

そこで、固相抽出処理による上記精製例2を代表例に採って、メタンスルホン酸を精製の前・後の段階で高速液体クロマトグラフィーにより分析し、得られた

液体クロマトグラムに基づいてメタンスルホン酸の精製評価を行った。

即ち、島津製作所製のクロマトグラフLC-10ASを用いた上記高速液体クロマトグラフィーの分析条件は下記の通りである。

カラム：ODS-UG3

移動相：メタノール：水=1:5, リン酸2ml/L

UV検出器：230nm

カラム温度：40℃

流速：1ml/分

#### 【0044】

図2Aは精製前のメタンスルホン酸のクロマトグラム、図2Bは精製後の同クロマトグラムである。

これらの液体クロマトグラムから判断すると、メタンスルホン酸の精製前の原液では、図2Aに示すように、保持時間=3.178と6.182に吸収ピークが観られたが、精製例2から得られたメタンスルホン酸では、図2Bに示すように、これら2つの吸収ピークがほぼ消失しており、本発明の固相抽出処理を施することで原液中の不純物が有効に除去され、メタンスルホン酸が高純度化されていることが確認できた。この場合、ほぼ消失が見られた吸収ピークの成分は、厳密な特定には至らないまでも、イオウを含有する化合物が多く見られるピーク位置に類するところから、同イオウ化合物と推定される。但し、上記消失ピークの位置から推定すると、冒述の先行技術2でアルカンスルホン酸からの除去の対象成分に挙げられている硫酸に該当するものではなかった。従って、本発明の脂肪族スルホン酸の分離精製と、先行技術2のアルカンスルホン酸の精製では、その除去の対象成分が異なることから、精製メカニズムも異なるものと推定される。

ちなみに、固相抽出処理に替えて、メタンスルホン酸に前記精製例1の減圧濃縮処理を施した場合でも、精製前・後の液体クロマトグラムの対比から同様のピークの消失が確認でき、減圧濃縮処理を適用してもメタンスルホン酸は有効に高純度化されることが判明した。

また、上記メタンスルホン酸に替えて、市販の2-ヒドロキシエタン-1-スルホン酸に本発明の分離精製方法を施して、精製前・後の液体クロマトグラムを

調べたが、吸収ピークの消失による同様の傾向を示した。

### 【0045】

そこで、上記精製例1～8で得られた高純度メタンスルホン酸を含有するスズ浴及びスズ合金メッキ浴を下記の通り調製した。また、本発明の分離精製処理を施さないプランク例、或は、加温することなく常温下で減圧濃縮処理を行った例を夫々比較例とした。

#### 《スズ系メッキ浴の実施例》

##### (1) 実施例1

下記の組成でスズメッキ浴を建浴した。

##### [リフロー性評価用のスズメッキ浴]

|                         |        |
|-------------------------|--------|
| 塩化第一スズ( $S n^{2+}$ として) | 50 g/L |
| 精製例1のメタンスルホン酸           | 50 g/L |
| 酸化防止剤                   | 少量     |
| ノニオン系界面活性剤              | 少量     |

##### [皮膜外観評価用のスズメッキ浴]

|                         |         |
|-------------------------|---------|
| 塩化第一スズ( $S n^{2+}$ として) | 80 g/L  |
| 前記精製例1のメタンスルホン酸         | 150 g/L |
| 酸化防止剤                   | 少量      |
| ノニオン系界面活性剤              | 少量      |

上記酸化防止剤は、例えば、前述したように、アスコルビン酸、カテコール、ヒドロキノンなどを1～10 g/L程度の割合で含有させ、ノニオン系界面活性剤としては、例えば、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルカノール、フェノール、ナフトール、C<sub>1</sub>～C<sub>25</sub>アルキルフェノール、C<sub>1</sub>～C<sub>22</sub>脂肪族アミンのエチレンオキシド付加物などを1～10 g/L程度の割合で含有させることができる(以下の実施例及び比較例でも同様である)。

### 【0046】

##### (2) 実施例2

実施例1を基本としながら、精製例1に替えて前記精製例2で得られたメタンスルホン酸を使用し、それ以外の成分及び含有量の条件は実施例1と同様にして

、スズメッキ浴を建浴した。

#### 【0047】

##### (3)実施例3

実施例1を基本としながら、前記精製例1に替えて前記精製例3で得られたメタンスルホン酸を使用し、それ以外の成分及び含有量の条件は実施例1と同様にして、スズメッキ浴を建浴した。

#### 【0048】

##### (4)実施例4

実施例1を基本としながら、精製例1に替えて前記精製例4で得られたメタンスルホン酸を使用し、それ以外の成分及び含有量の条件は実施例1と同様にして、スズメッキ浴を建浴した。

#### 【0049】

##### (5)実施例5

実施例1を基本としながら、精製例1に替えて前記精製例5で得られたメタンスルホン酸を使用し、それ以外の成分及び含有量の条件は実施例1と同様にして、スメッキ浴は建浴した。

#### 【0050】

##### (6)実施例6

実施例1を基本としながら、精製例1に替えて前記精製例6で得られたメタンスルホン酸を使用し、それ以外の成分及び含有量の条件は実施例1と同様にして、スズメッキ浴を建浴した。

#### 【0051】

##### (7)実施例7

実施例1を基本としながら、精製例1に替えて前記精製例7で得られたメタンスルホン酸を使用し、それ以外の成分及び含有量の条件は実施例1と同様にして、スズメッキ浴を建浴した。

#### 【0052】

##### (8)実施例8

実施例1を基本としながら、精製例1に替えて前記精製例8で得られたメタン

スルホン酸を使用し、それ以外の成分及び含有量の条件は実施例1と同様にして、スズメッキ浴を建浴した。

### 【0053】

#### (9)実施例9

下記の組成でスズ-銅合金メッキ浴を建浴した。

#### [リフロー性評価用のスズ-銅合金メッキ浴]

|                               |        |
|-------------------------------|--------|
| 硫酸第一スズ(S n <sup>2+</sup> として) | 50 g/L |
| 硫酸銅(C u <sup>2+</sup> として)    | 5 g/L  |
| 精製例7のメタンスルホン酸                 | 50 g/L |
| 酸化防止剤                         | 少量     |
| ノニオン系界面活性剤                    | 少量     |
| 安定剤                           | 少量     |

#### [皮膜外観評価用のスズ-銅合金メッキ浴]

|                               |         |
|-------------------------------|---------|
| 硫酸第一スズ(S n <sup>2+</sup> として) | 80 g/L  |
| 硫酸銅(C u <sup>2+</sup> として)    | 8 g/L   |
| 前記精製例7のメタンスルホン酸               | 150 g/L |
| 酸化防止剤                         | 少量      |
| ノニオン系界面活性剤                    | 少量      |
| 安定剤                           | 少量      |

上記酸化防止剤、ノニオン系界面活性剤の種類や含有量はスズ浴で前述した通りである。また、上記安定剤はスズと銅を円滑に共析化するためのものであり、チオ尿素類や、上記ノニオン系界面活性剤(例えば、ラウレルアミンのエチレンオキシド付加物など)で代替することもできる。

### 【0054】

#### (10)実施例10

上記実施例9を基本としながら、精製例7に替えて前記精製例8で得られたメタンスルホン酸を使用し、それ以外の成分及び含有量の条件は実施例9と同様にして、スズ-銅合金メッキ浴を建浴した。

### 【0055】

## (11) 実施例 1 1

前記実施例 9 を基本としながら、精製例 7 に替えて前記精製例 1 で得られたメタンスルホン酸を使用し、それ以外の成分及び含有量の条件は実施例 9 と同様にして、スズ-銅合金メッキ浴を建浴した。

## 【0056】

## (12) 実施例 1 2

下記の組成でスズ-ビスマス合金メッキ浴を建浴した。

|                               |         |
|-------------------------------|---------|
| 硫酸第一スズ (Sn <sup>2+</sup> として) | 80 g/L  |
| 硫酸ビスマス (Bi <sup>3+</sup> として) | 8 g/L   |
| 精製例 1 のメタンスルホン酸               | 150 g/L |
| 酸化防止剤                         | 少量      |
| ノニオン系界面活性剤                    | 少量      |
| 安定剤                           | 少量      |

上記酸化防止剤、ノニオン系界面活性剤の種類や含有量はスズ浴で前述した通りである。また、上記安定剤はスズとビスマスを円滑に共析化するためのものであり、例えば、チオ尿素類などのイオウ系化合物である。

## 【0057】

## (13) 実施例 1 3

下記の組成でスズ-銀合金メッキ浴を建浴した。

|                                |         |
|--------------------------------|---------|
| 塩化第一スズ (Sn <sup>2+</sup> として)  | 80 g/L  |
| 硝酸銀 (Ag <sup>+</sup> (金属銀)として) | 8 g/L   |
| 前記精製例 1 のメタンスルホン酸              | 150 g/L |
| 酸化防止剤                          | 少量      |
| ノニオン系界面活性剤                     | 少量      |
| 安定剤                            | 少量      |

上記酸化防止剤、ノニオン系界面活性剤の種類や含有量はスズ浴で前述した通りである。また、上記安定剤はスズと銀を円滑に共析化するためのものであり、例えば、チオ尿素類、チオグリコール、チオグリコール酸、亜硫酸塩、チオ硫酸塩などのイオウ系化合物である。

## 【0058】

## (14)実施例14

前記実施例12を基本としながら、精製例1に替えて前記精製例7で得られたメタンスルホン酸を使用し、それ以外の成分及び含有量の条件は実施例12と同様にして、スズービスマス合金メッキ浴を建浴した。

## 【0059】

## (15)実施例15

前記実施例12を基本としながら、精製例1に替えて前記精製例8で得られたメタンスルホン酸を使用し、それ以外の成分及び含有量の条件は実施例12と同様にして、スズービスマス合金メッキ浴を建浴した。

## 【0060】

## (16)実施例16

前記実施例13を基本としながら、精製例1に替えて前記精製例7で得られたメタンスルホン酸を使用し、それ以外の成分及び含有量の条件は実施例13と同様にして、スズー銀合金合金メッキ浴を建浴した。

## 【0061】

## (17)実施例17

前記実施例13を基本としながら、精製例1に替えて前記精製例8で得られたメタンスルホン酸を使用し、それ以外の成分及び含有量の条件は実施例13と同様にして、スズー銀合金合金メッキ浴を建浴した。

## 【0062】

## (18)比較例1

前記実施例1を基本としながら、前記精製例1から得られたメタンスルホン酸に替えて、分離精製をしていない市販のメタンスルホン酸をそのまま使用し、それ以外の成分及び含有量の条件は実施例1と同様にして、スズメッキ浴を建浴した。

## 【0063】

## (19)比較例2

前記実施例1を基本としながら、前記精製例1から得られたメタンスルホン酸

に替えて、加温下ではなく常温下で減圧濃縮処理を施したメタンスルホン酸を使用し、それ以外の成分及び含有量の条件は実施例1と同様にして、スズメッキ浴を建浴した。

#### 【0064】

##### (20) 比較例3

前記実施例9を基本としながら、前記精製例7から得られたメタンスルホン酸に替えて、分離精製をしていない市販のメタンスルホン酸をそのまま使用して、それ以外の成分及び含有量の条件は実施例9と同様にして、スズ-銅合金メッキ浴を建浴した。

#### 【0065】

##### (21) 比較例4

前記実施例12を基本としながら、前記精製例1から得られたメタンスルホン酸に替えて、分離精製をしていない市販のメタンスルホン酸をそのまま使用して、それ以外の成分及び含有量の条件は実施例12と同様にして、スズ-ビスマス合金メッキ浴を建浴した。

#### 【0066】

##### (22) 比較例5

前記実施例12を基本としながら、前記精製例1から得られたメタンスルホン酸に替えて、加温下ではなく常温下で減圧濃縮処理を施したメタンスルホン酸を使用し、それ以外の成分及び含有量の条件は実施例12と同様にして、スズ-ビスマス合金メッキ浴を建浴した。

#### 【0067】

##### (23) 比較例6

前記実施例13を基本としながら、前記精製例1から得られたメタンスルホン酸に替えて、分離精製をしていない市販のメタンスルホン酸をそのまま使用して、それ以外の成分及び含有量の条件は実施例13と同様にして、スズ-銀合金メッキ浴を建浴した。

#### 【0068】

そこで、通常より厳しい条件下で、上記実施例及び比較例の各メッキ浴から得

られる電着皮膜のリフロー性を評価した。

《スズ系メッキ皮膜のリフロー性評価試験例》

上記実施例1～10及び比較例1～3の各スズメッキ浴、或はスズ一銅合金メッキ浴を用いて、浴温30℃、陰極電流密度20A/dm<sup>2</sup>の条件で電気メッキを行って、Cu板上に膜厚5μmでスズ皮膜、或はスズ一銅合金メッキ皮膜を夫々形成し、各試料を300℃に設定したホットプレート上に60秒放置し、放置後の皮膜外観を目視観察して、下記の基準に従ってスズ系メッキ皮膜のリフロー性を評価した。

- A：皮膜に光沢、ヨリ、或は変色は見られず。
- B：皮膜にやや曇った光沢は見られたが、ヨリは見られず。
- C：皮膜は黄色～青色に変色したが、ヨリは見られず。
- D：皮膜は黄色～青色に変色し、ヨリも見られた。

【0069】

図1の各左欄はその試験結果である。

リフロー性の評価は比較例1～3ではC～Dであったが、実施例1～10ではA～Bの優れた評価を示した。

リフロー性試験では、260℃、或はこれを若干上回る温度で10秒程度加熱するのが通常の条件であるが、本試験では、これより厳しく、皮膜の変色やヨリが発生し易い条件に設定した。このため、本発明の分離精製を施していない従来のメタンスルホン酸を使用した比較例1～2では、変色やヨリが発生したものと思われるが、実施例1～10では、この厳しい条件にも拘わらず、ヨリは見られず、光沢も概ね良好であった。

この点を詳述すると、実施例1～6と比較例1の対比から、スズメッキ浴においては、アルカンスルホン酸に本発明の分離精製を施すと、分離精製を行わない場合よりリフロー性が大きく向上することが確認できた。また、実施例9～10と比較例2との対比から、スズ合金メッキ浴においても、本発明の分離精製はリフロー性の向上に寄与することが確認できた。さらに、実施例1と比較例2との対比から、アルカンスルホン酸に減圧濃縮処理を施す場合、リフロー性の向上には加温下での濃縮が重要であることが確認できた。実施例1～6を実施例7～8

と対比すると、減圧濃縮処理と固相抽出処理を組み合わせることで、これらの処理の一方のみを行う場合よりリフロー性が改善されることが判明した。

以上のように、本発明の分離精製を施したアルカンスルホン酸をベース酸として含有するスズメッキ浴、或はスズ合金メッキ浴は、この分離精製を施さないアルカンスルホン酸を含有する同メッキ浴に比べて、浴から得られたメッキ皮膜のリフロー性を改善する点で明らかな優位性があり、本発明のメッキ浴から得られたスズ又はスズ合金皮膜を電子部品などに適用した場合、メッキの信頼性を従来より顕著に高めることができる。

### 【0070】

次いで、通常より陰極電流密度を増してヤケやムラが発生し易い条件下でメッキを行い、上記実施例及び比較例の各メッキ浴から得られる電着皮膜の外観を評価した。

#### 《スズ系メッキ皮膜の外観評価試験例》

上記実施例1～17及び比較例1、3～6の各スズメッキ浴、或はスズ合金メッキ浴を用いて下記の厳しい条件で電気メッキを行って、Cu系リードフレーム上に膜厚10μmでスズ皮膜、或はスズ合金メッキ皮膜を夫々形成し、各リード端面の皮膜の析出状態を拡大鏡で観察するとともに、リードフレーム全体のメッキムラの発生状況を目視観察し、皮膜外観の優劣を評価した。

#### [メッキ条件]

|                          | Sn浴 | Sn-Cu浴 | Sn-Bi浴 | Sn-Ag浴 |
|--------------------------|-----|--------|--------|--------|
| 浴温(℃)                    | 30  | 30     | 30     | 30     |
| 電流密度(A/dm <sup>2</sup> ) | 40  | 30     | 40     | 30     |

また、上記皮膜外観の評価基準は次の通りである。

- A：皮膜にヤケ、ムラは見られなかった。
- B：リード端面にわずかにヤケが見られたが、ムラは見られなかった。
- C：リード端面にヤケが見られたが、ムラは見られなかった。
- D：リードのほぼ全面にヤケ、ムラが見られた。

### 【0071】

図1の各右欄はその試験結果である。

皮膜外観の評価は比較例1、3～6では共にCであったが、実施例1～17ではA～Bの優れた評価を示した。

通常、電気メッキの陰極電流密度は10～20A/dm<sup>2</sup>程度であるが、本試験では、30～40A/dm<sup>2</sup>に増大させて、ヤケやムラが発生し易い厳しい条件に設定した。このため、本発明の分離精製を施していない従来のメタンスルホン酸を使用した比較例1、3～6では、ヤケが発生したものと思われるが、実施例1～17では、この厳しい条件にも拘わらず、ムラは見られず、ヤケも概ね見られなかった。

この点を詳述すると、実施例1、2～7と比較例1の対比から、スズメッキ浴においては、アルカンスルホン酸に本発明の分離精製を施すと、分離精製を行わない場合より皮膜外観が大きく改善することが確認できた。また、実施例10～11と比較例3との対比から、スズ-銅合金メッキ浴においても、本発明の分離精製は皮膜外観の改善に寄与することが確認できた。スズ-ビスマス合金メッキ浴(実施例12、15と比較例4との対比)、スズ-銀合金メッキ浴(実施例13、17と比較例6の対比)においても、本発明の分離精製が皮膜外観の改善に寄与することは明白である。さらに、実施例12と比較例5との対比から、アルカンスルホン酸に減圧濃縮処理を施す場合には、皮膜外観の改善には加温下で行うことが重要であることが確認できた。実施例1、2～6、11～13を実施例7～10、14～17に対比すると、減圧濃縮処理と固相抽出処理を組み合わせることで、これらの処理の一方のみを行う場合より皮膜外観が改善されることが判明した。

以上のように、本発明の分離精製を施したアルカンスルホン酸をベース酸として含有するスズメッキ浴、或はスズ合金メッキ浴は、この分離精製を施さないアルカンスルホン酸を含有する同メッキ浴に比べて、浴から得られたメッキ皮膜の外観を改善する点で明らかな優位性があり、この面からも、本発明のメッキ浴から得られたスズ又はスズ合金皮膜を電子部品などに適用した場合、メッキの信頼性を従来より顕著に高めることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【図1】

実施例1～10及び比較例1～3のメッキ浴を使用した場合の電着皮膜のリフロー性評価試験、並びに、実施例1～17及び比較例1、3～6のメッキ浴を使用した場合の電着皮膜の外観評価試験の各結果を示す図表である。

【図2】

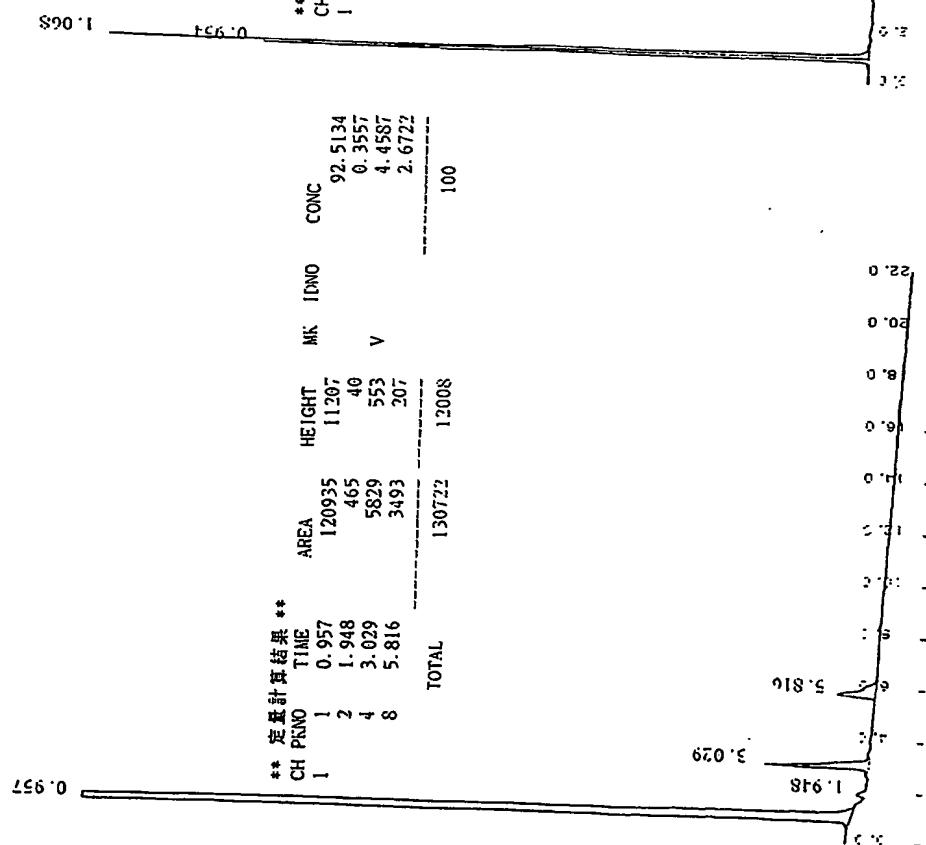
図2は本発明の分離精製を施す前・後のメタンスルホン酸についての液体クロマトグラムであり、図2Aは精製前の液体クロマトグラム、図2Bは精製後の液体クロマトグラムである。

【書類名】 図面  
 【図1】

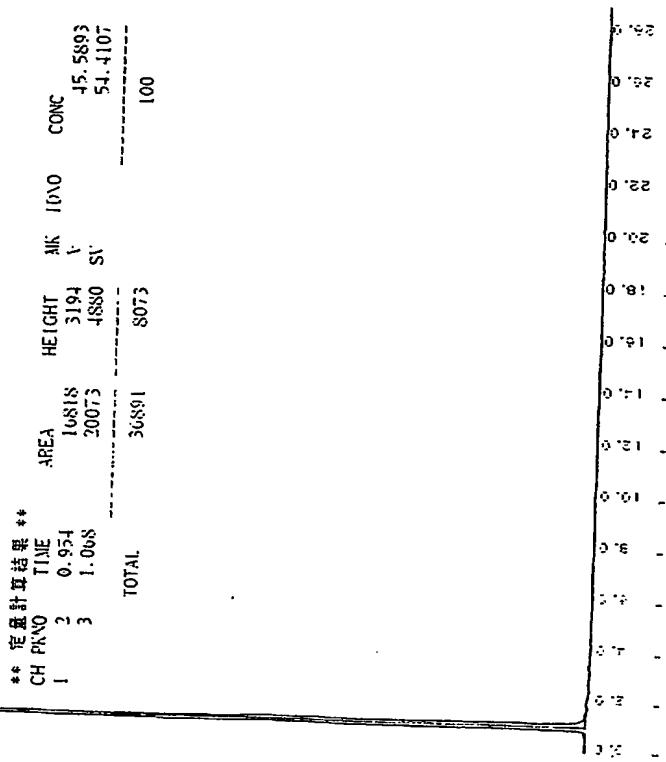
|       | リフロ-性 | 皮膜外観 |      | リフロ-性 | 皮膜外観 |
|-------|-------|------|------|-------|------|
| 実施例1  | B     | B    | 比較例1 | C     | C    |
| 実施例2  | B     | B    | 比較例2 | D     | -    |
| 実施例3  | B     | B    | 比較例3 | C     | C    |
| 実施例4  | B     | B    | 比較例4 | -     | C    |
| 実施例5  | B     | B    | 比較例5 | -     | C    |
| 実施例6  | B     | B    | 比較例6 | -     | C    |
| 実施例7  | A     | A    |      |       |      |
| 実施例8  | A     | A    |      |       |      |
| 実施例9  | B     | A    |      |       |      |
| 実施例10 | A     | A    |      |       |      |
| 実施例11 | -     | B    |      |       |      |
| 実施例12 | -     | B    |      |       |      |
| 実施例13 | -     | B    |      |       |      |
| 実施例14 | -     | A    |      |       |      |
| 実施例15 | -     | A    |      |       |      |
| 実施例16 | -     | A    |      |       |      |
| 実施例17 | -     | A    |      |       |      |

【図2】

(A)



(B)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 スズ又はスズ合金皮膜のリフロー性や皮膜外観を改善する。

【解決手段】 (a)第一スズ塩と、第一スズ塩及び銅、ビスマス、銀、インジウム、亜鉛、ニッケル、コバルト、アンチモンから選ばれた金属の塩とのいずれかよりなる可溶性塩、(b)アルカンスルホン酸及び／又はアルカノールスルホン酸の脂肪族スルホン酸を含有するスズ及びスズ合金メッキ浴において、上記脂肪族スルホン酸が、減圧加温下で不純物を除去する減圧濃縮処理を施したものであるスズ及びスズ合金メッキ浴である。上記減圧濃縮処理に替えて、吸着剤に接触させる固相抽出処理を脂肪族スルホン酸に施しても良い。減圧濃縮処理又は固相抽出処理を施して純度の高い脂肪族スルホン酸をベース酸に使用するため、スズ系皮膜のリフロー性や皮膜外観が従来より改善される。

【選択図】 なし

特願 2003-015562

出願人履歴情報

識別番号 [000197975]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住所 兵庫県神戸市兵庫区西柳原町5番26号  
氏名 石原薬品株式会社

特願 2003-015562

出願人履歴情報

識別番号

[593002540]

1. 変更年月日  
[変更理由]

1992年12月 3日

新規登録

住 所  
氏 名

兵庫県明石市二見町南二見 21-8

株式会社大和化成研究所

特願 2003-015562

出願人履歴情報

識別番号 [00006264]

1. 変更年月日 1992年 4月10日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都千代田区大手町1丁目5番1号  
氏 名 三菱マテリアル株式会社